

高알루미늄 耐熱鑄鐵에서의 黑鉛球狀화와 耐酸化성에 관한 研究

金 東 奎* 羅 亨 用**

A Study on the Graphitization and Scaling
Resistance property of High Al-Cast Iron

D.K.Kim, H.Y.LA
College of Engineering, Seoul National University
Seoul, Korea

ABSTRACT

Graphite spheroidization and scaling resistance of cast iron containing 5-10% Al were investigated.

It is impossible to obtain spheroidal graphite in cast iron containing Al with 8% and over, but possible to obtain spheroidal graphite even in cast iron with an Al content of about 10% by increasing Si content.

In the scaling test carried out under the heating condition of 950°C in air for total of 50 hours, the scaling resistance of cast iron containing Al with 8% and over was remarkably superior, and also spheroidal graphite cast iron was superior to flake graphite cast iron.

The scale became thinner, more compact, and more protective with increasing Al content.

1. 緒 論

最近에 鑄鐵의 高温強度 또는 耐酸化性 (scaling resistance) 등을 요구하는 경우에는 Al을 添加하기 始作하였다. 즉 Walson¹⁾에 의하면 Al 合金 鑄鐵은 熱衝擊에 의한 均열발생의 방지, 熱膨脹性 및 高温強度등에 우수한 성질을 가진다고 보고하였다.

一般的으로 Al은 鑄鐵에 있어서는 強力한 黑鉛化助長元素라고 알려져 있으나, Al이 鑄鐵에 다량 合金될 때는 基地組織에 큰 影響을 미치게 된다.^{1,2)} 즉 Fig.1에서 알수 있는바와 같이 Fe-Al-C系 合金鑄鐵에서 Al 含量이 3~4%까지 增加될 경우에는 Al의 黑鉛化作用으로 말미암아 遊離黑鉛率(free graphite ratio)가 점점 增加하지만, 約4%

** 서울대학교공과대학교수

* 서울대학교대학원생

Al 이상 함유될 때는 흑鉛化作用이 減少하기 始作하다가 8~10% Al에 이르면 오히려 炭化物 安定化作用을 하게 된다. 따라서 10%~18% Al의 구간에서는 Fe-Al-C의 複炭化物을 形成하여 白鐵組織으로 되며 18%이상의 Al 함량에서는 다시 Al이 黒鉛化를 助長하여 灰鐵組織을 이룬다.

한편 Al은 黒鉛 球狀化阻害元素라고 알려져 있다.^{3,11)} 그러나 球狀黒鉛鑄鐵은 片狀黒鉛鑄鐵에 비하여 耐酸化性이 양호하다는 研究·發表가 많이 있다.⁶⁻⁹⁾

따라서 본 研究에서는 黒鉛 晶出이 可能한 Al 5~11% 範圍의 Al 耐熱鑄鐵에서 Al 함량에 따른 黒鉛의 晶出狀態와 아울러 Mg 합금으로 熔湯을 처리하여 球狀黒鉛의 晶出이 可能한 Al 함량이 범위를 實驗적으로 高査·檢討하였다. 그리고 이 材料의 耐酸化性에 대하여서도 調査하였다. 한편 Al과 똑같이 耐酸化性을 向上시키는 Si 含量을 증가시켜 黒鉛 晶出量을 증대시키고, 黒鉛球狀化에 미치는 影響도 考察하였다.

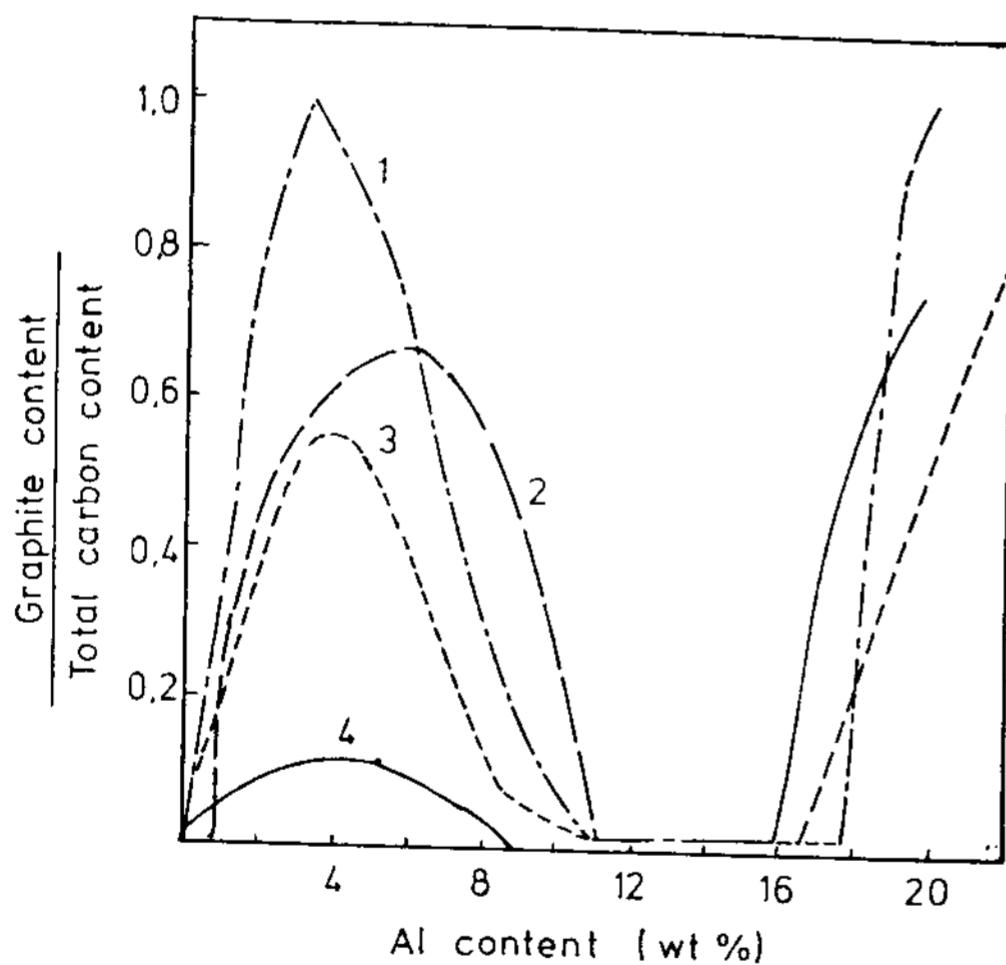


Fig. 1 Free graphite ratio with increasing Al content in cast iron by several authors : 1) Keil and Jungwirth(1930) 2) Sohnchen and Piwowarsky(1931) 3) Everest(1927) and 4) Lohberg and Schmidt(1938)

2. 實驗方法

2-1, 熔解 및 試片製造

40 KVA Kryptol 炉에서 #10 黒鉛도가니를 使用하여 鑄鐵材料를 熔解하였으며, Table 1에 나타난 球狀黒鉛鑄鐵屑, 工業用 純Al 및 Fe-75%Si을 使用하였다.

먼저 球狀黒鉛鑄鐵屑을 鑄입하여 1450℃에서 熔解하여 一定時間(10分) 維持한 後, 黒鉛 球狀化劑를 添加하여 熔湯을 處理하였다. 黒鉛球狀化劑의 化學造成을 Table 2에 나타내었으며, OGRC-8 및 KC 劑의 使用量은 各各 熔湯重量의 1.2%, 0.3%로 하였다.

熔湯을 處理한 後 Al-12% Si 합금¹⁰⁾ 및 工業用 純Al을 熔湯의 底部에 添加하여 Al의 酸化損傷을 줄이도록 努力하였으며, 黒鉛 球狀化劑 및 Al-Si 合金은 黒鉛劑 Plunger에 의하여 添加하였다.

Al이 添加된 熔湯을 $\phi 25\text{mm} \times 150\text{mm}$ 의 CO₂ 鑄型에 鑄込하여 試편을 鑄造하였으며, $\phi 10\text{mm} \times 90\text{mm}$ 로 加工하여 耐酸化性 試驗에 使用하였다.

2-2 耐酸化性 試驗

耐酸化性 試驗은 950℃의 muffle 로에서 대기중 0~50時間 가열시켜, 時間의 경과에 따른 重量증가분을 測定하여 酸化되는 정도를 檢討하였다.

가열 도중 每 10時間마다 試편을 로에서 꺼내어 desicator 中에서 30分間 상온으로 冷却시킨 後, 重量 增加分을 測定하였다.

특히 試편과 炉底面과의 融着을 防止하기 爲하여 接觸面이 最小가 되도록 isolite 벽돌을 加工하여 base 로 使用하였다.

그리고 $\phi 10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 의 試편을 똑같은 條件에서 酸化시켜 酸化皮膜의 morphology를 SEM으로 調査하였으며, mounting 하여 scale 이 떨어지는 것을 防止하고 연마하여 表面에서 内部로 100 μm 까지의 表面酸化層을 EPMA로 檢査하였으며, Al 및 Si 성분 分布를 觀察하였다.

Table.1 Chemical analysis of raw materials(Wt%)

Element Material	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mg	Al	Fe
D.C.I Scrap	3.82	2.84	0.24	0.024	0.020	0.018	0.035	-	Bal
Al Ingot	-	0.2	-	-	-	-	-	99.6	-
Fe - Si	0.2	75	-	0.05	0.02	-	-	-	Bal

Table.2 Chemical composition of Mg-alloy(Wt%)

Element Mg - alloy	Fe	Si	Mg	Ca	S	R.E.
OGRC - 8	Bal.	45	9	3.5	-	2.5
KC alloy	Bal.	39.10	10.2	12.15	0.34	?

3. 實驗結果 및 考察

3-1 Al含有量에 따른 黑鉛 및 基地組織의 變化

本實驗에서 製造한 鑄鐵시편의 化學造成을 Table 3에 나타내었으며, Al 含量의 增加에 따른 黑鉛 및 基地組織의 變化를 Photo.1에 나타내었다.

Petitbon 등²⁾에 의하면 C 3.0%, Si 0.8%의 鑄鐵에 Al 을 2.4~6.0% 添加할때 黑鉛은 모두 片狀으로 晶出하나, Al 含量이 增加됨에 따라 黑鉛이 점점 微細하게 晶出되며 Al 이 6%로 增加되면 A STM E type 로 晶出된다고 발표하였다. 그러나 本實驗結果에 따르면 C 3.5%, Si 3.3%인 鑄鐵에서는 Al 含量이 5~10.57%까지 增加되어도 모두 片狀黑鉛이 均一하게 分布된 A type 黑鉛으로 晶出되었음을 알 수 있다.

한편 Petitbon 報告書에서는 Al 2.4~6%에서는 모두 pearlite 組織이었으나, 本實驗에서는 Al 含量이 增加됨에 따라 pearlite 量은 減少하고 ferrite 量이 增加하는 것을 볼 수 있다. 즉 5%Al

에서는 ferrite 가 比較的 적게 析出되었으나, Al 含量이 增加됨에 따라 ferrite 量이 增加되어 Al 10%에서는 約 80의 ferrite 가 析出되었다. 이 結果는 Si 과 함께 Al 含量의 增加로 因하여 ferrite 의 析出이 容易하게 된 것으로 생각한다.

특히 Al 이 添加된 原鑄鐵에서 흥미있는 事實은 photo 2에서 確認되는 바와 같이 pearlite 組織의 形態가 일반 炭素鋼 중의 pearlite 組織과 다른 것을 確認할 수 있는 점이다. 즉 일반 炭素鋼 중의 pearlite 는 ferrite 와 cementite 가 층상을 이룬 組織이라고 할 수 있으나, Al 이 添加된 原鑄鐵에서의 pearlite 組織은 complex carbide (Fe₃AlC_x)와 α phase 가 微細하게 混合된 組織을 나타내고 있다.

一般的으로 鑄鐵組織中에 球狀黑鉛이 晶出되면, 機械的 性質이 크게 向上된다고 알려져 있다.⁽¹⁾ 그런데 Milman⁽³⁾ 등은 Al 含量이 7% 이상 添加된 原鑄鐵에서 黑鉛의 球狀化가 不可能하다고 발표하였으며, 尾崎⁽¹¹⁾ 등은 Al 含量이 1.2% 이상 含有되 残留 Mg 量이 0.13% 까지 되어도 球狀黑鉛이 晶出

Table.3 Chemical composition of specimen (wt%)

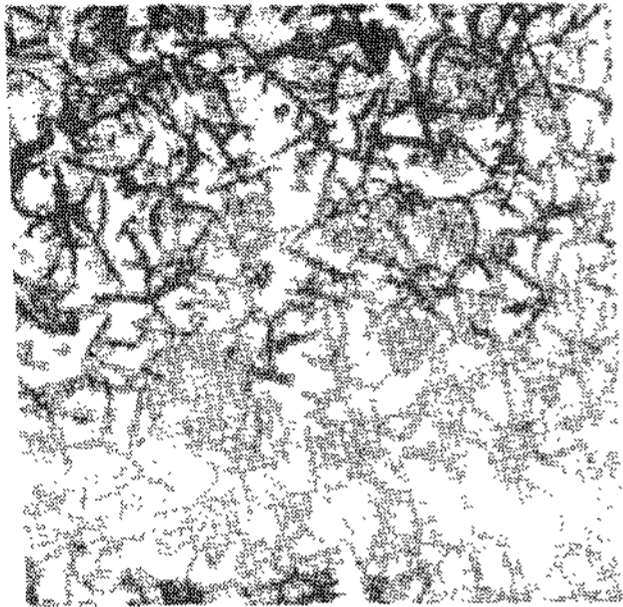
Group	Specimen No.	C	Si	Al	Graphite morphology
I	1	3.31	3.17	4.83	Spheroidal
	2	3.58	3.27	5.82	"
	3	3.52	3.32	6.83	" + Flake
	4	3.42	3.24	8.75	Flake
	5	3.62	3.29	10.57	"
II	1	3.57	4.27	7.09	Spheroidal
	2	3.50	4.40	10.70	"

되기 어렵다고 發表하였다.

Photo3-(a)(b)는 Si 3.3%, Al 5.8% 및 Si 3.3% Al 6.8%인 鑄鐵을 黑鉛球狀化 處理한 試片의 顯微鏡조직 사진이다. 본 實驗結果 Si 3.3%인 鑄鐵에서 Mg 處理後 Al 를 添加한 경우는 Al 량이 6.8%에서 球狀黑鉛이 晶出되기 始作하였으며 Al 5.8% 이내에서는 完全히 球狀黑鉛이 晶出

되었음을 確認할 수 있다. 따라서 이 結果는 Milman의 實驗結果와 잘 一致하고 있음을 알 수 있다.

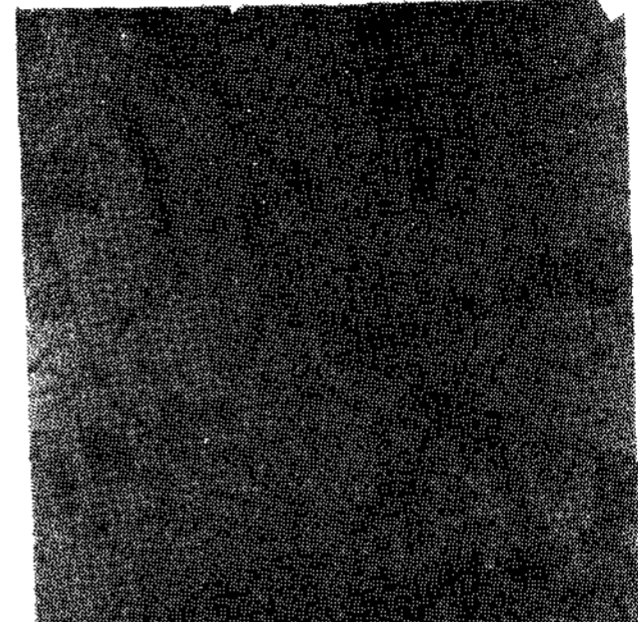
그러나 photo3-(a)에서 matrix 중에 vermicular 形態로 析出된 灰色의 斑點들이 많이 나타나 있다. 이는 Mg 處理에 따라 炭化物도 역시 球狀에 가까운 形態로 晶出된다고 생각된다. 그러나 이는



Al 4.8%, Si 3.17%



Al 6.83%, Si 3.32%

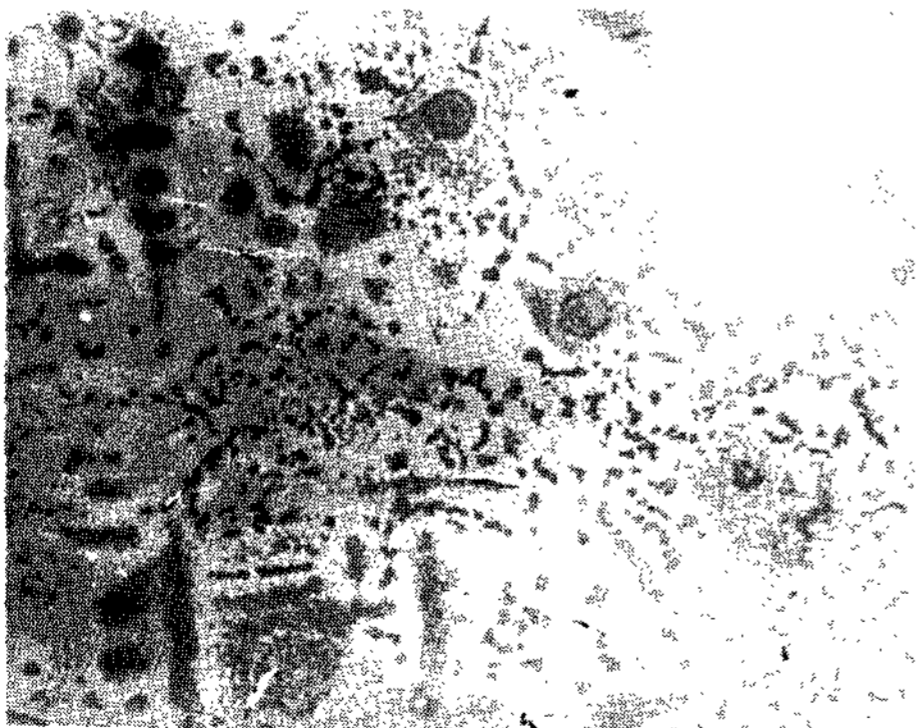


Al 10.57%, Si 3.29%

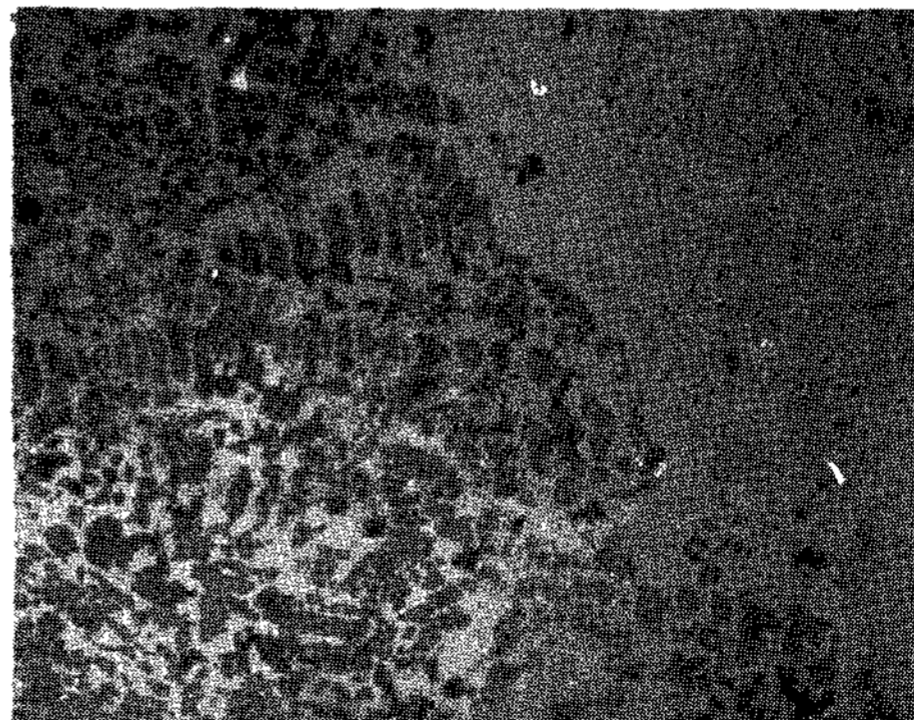
Photo 1 Microstructures of Fe-Al-C alloy. (X100)



Photo 2. Microstructure of pearlite in Fe-8.75 Al-3.42 C-3.24 Si alloy (X400)



a) Al 5.82%, Si 3.27%



b) Al 6.8%, Si 3.32%

Photo 3. Microstructure of Fe-Al-C Alloy treated with Mg-alloy. (X 100)

앞으로 더 자세히 규명되어야 될 점이라고 생각한다.

3-2 黑鉛 및 基地組織에 미치는 Si의 影響

Si 은 強力한 黑鉛化助長元素라고 알려져 있다. 따라서 本實驗에서는 黑鉛의 晶出量을 增加시킬 目的으로 Table 3에 나타낸 바와 같이 Al이 添加된 鑄鐵에 Si 함량을 4.4%로 增加시키었다.

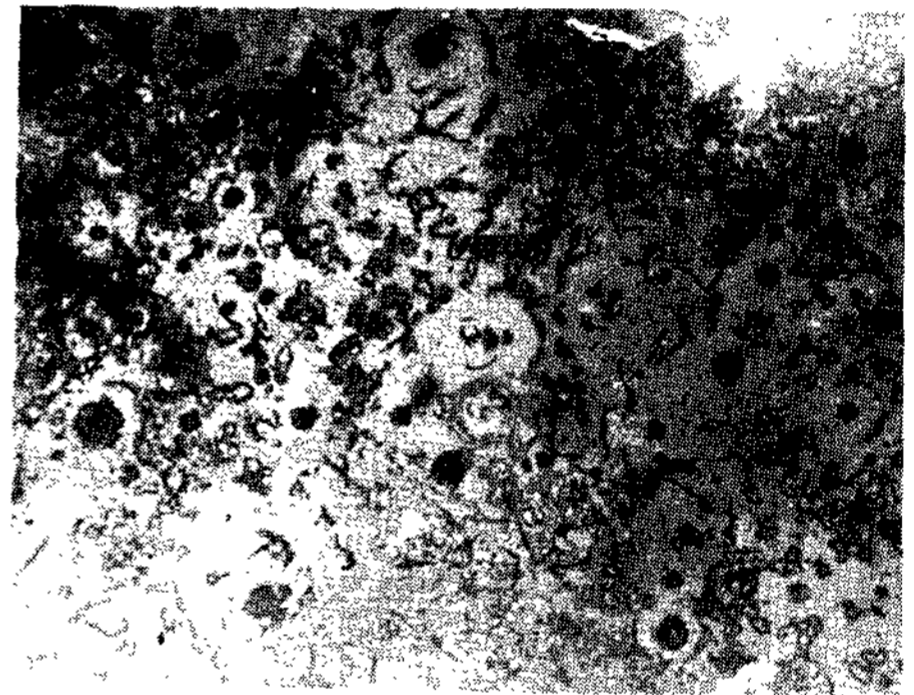
Photo. 4(a)는 Si 함량을 4.4%로 增加시킨 鑄鐵에 Al을 7% 添加한 片狀黑鉛의 組織사진이며, photo 4(c)는 Al을 10.7% 添加한 灰鑄鐵組織사진이다.

Al 함량이 비슷한 鑄鐵組織인 photo 1과 比較할때, Si 함량이 增加됨에 따라 片狀黑鉛이 훨씬 大化 되었으며 pearlite 量도 더 많이 析出되었음을 確認할 수 있다. 따라서 Si 은 複炭化物의 生成 抑制한다고 생각된다. 그리고 Al 含有量이 增加됨에 따라 ferrite 量이 增加되는 傾向을 나타내며, 이는 3-1項에서 設명한 바와 Al의 增加에기 인된 것으로 생각한다.

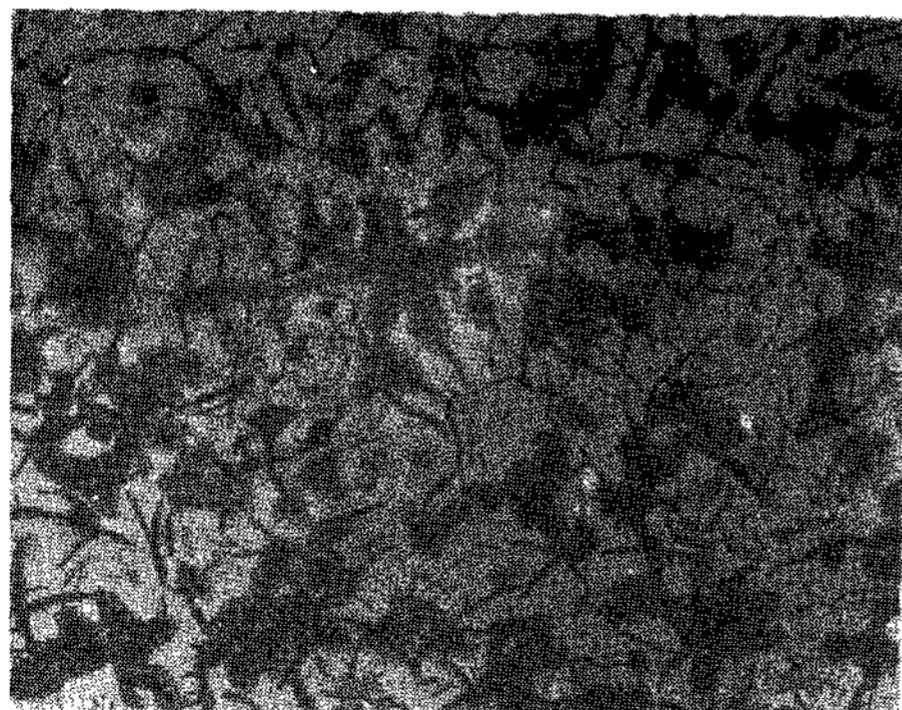
한편 photo.4(b) 및 photo.4(d)에서 알 수 있듯이 Si 함량을 4.3~4.5% 정도로 增加시킨 鑄鐵熔湯에서는 黑鉛球狀化處理에 의하여 10.73%의 Al을 함유시키더라도 球狀黑鉛의 晶出을 볼 수 있었다.



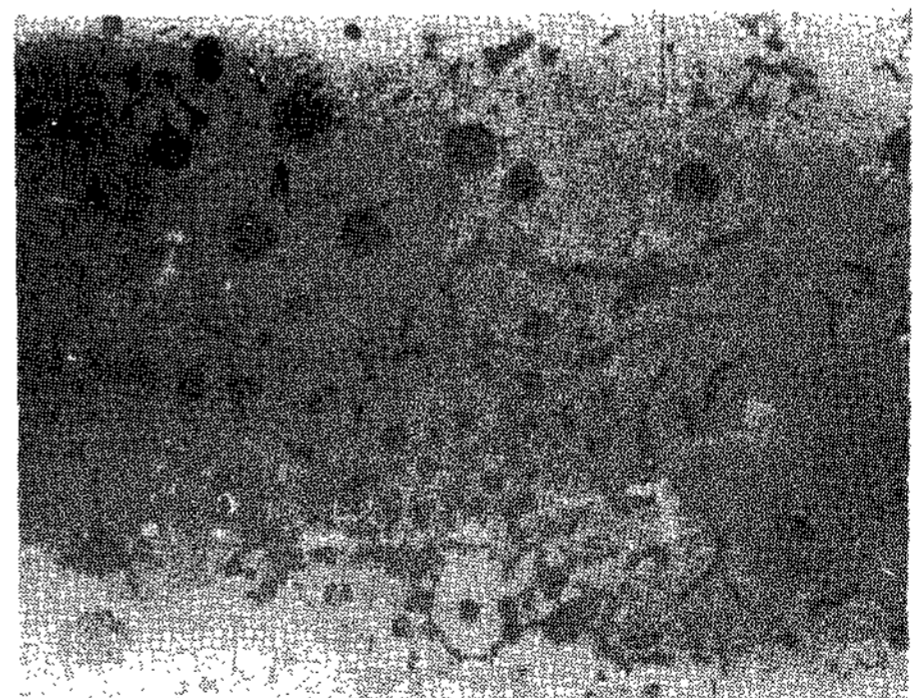
a) Al 7.09%, Si 4.27%



b) Al 6.96%, Si 4.31%
treated with Mg
alloy



c) Al 10.70%, Si 4.40
%



d) Al 10.73%, Si 4.51%
treated with Mg
alloy

Photo 4. Microstructure of Fe-Al-C alloy in case of elevating Si level

따라서 Al 함량을 10% 정도로 증가시킨 高 Al 合金鑄鐵에서 球狀黑鉛을 얻으려면 Si 含量을 4.4% 以上으로 증가시켜야함을 알 수 있다.

3-3 耐Scaling 性에 미치는 Al 과 Si 의 영향

Fig.3 은 Al 含量이 다른 片狀黑鉛鑄鐵 시편을 950°C 에서 대기부식시킨후, 重量증가분을 測定하여 酸化된 정도를 나타낸 結果이다. 그리고 一般灰鑄鐵과 球狀黑鉛鑄鐵의 耐酸化性を 同時に 나타내었다. 이 結果에 의하면 Al 量이 증가됨에 따라 一般鑄鐵에 비하면 酸化量이 훨씬 적게 되는 것을 알 수 있으며, 특히 9% Al 이상 含有된 鑄鐵에서는

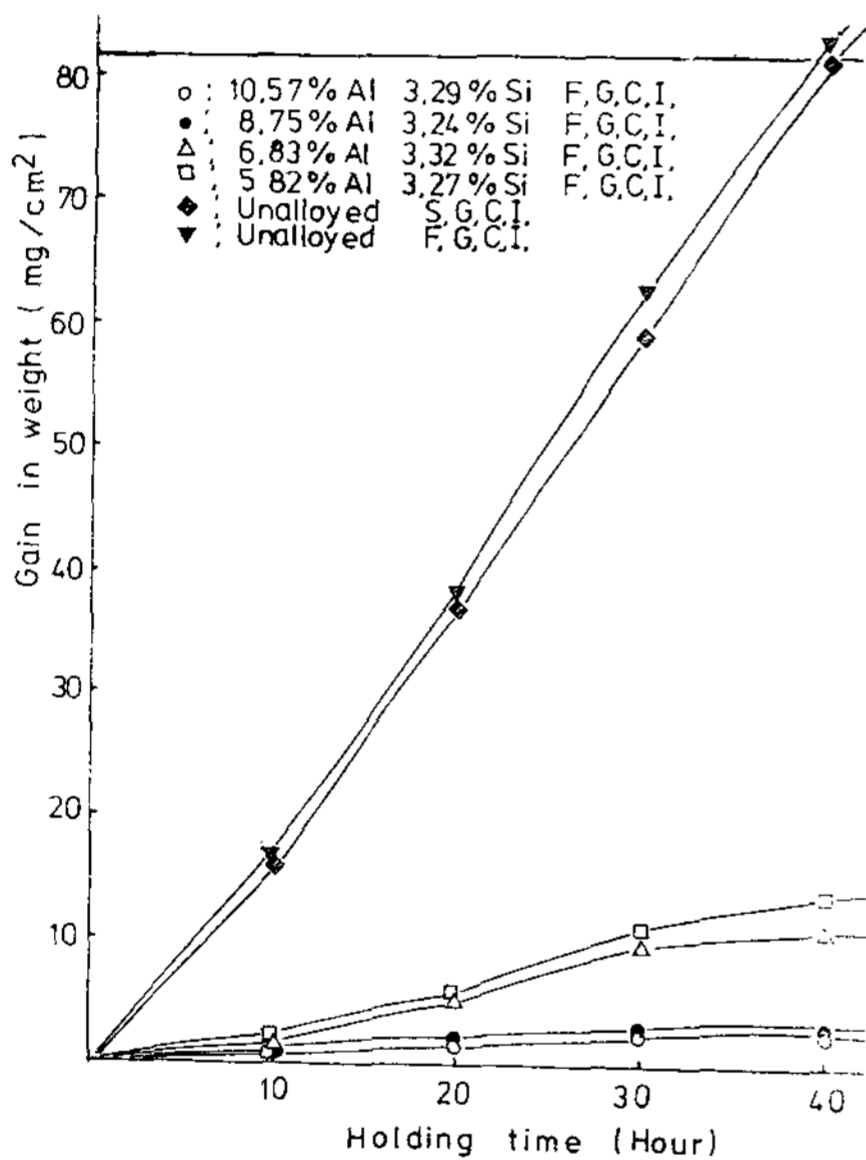
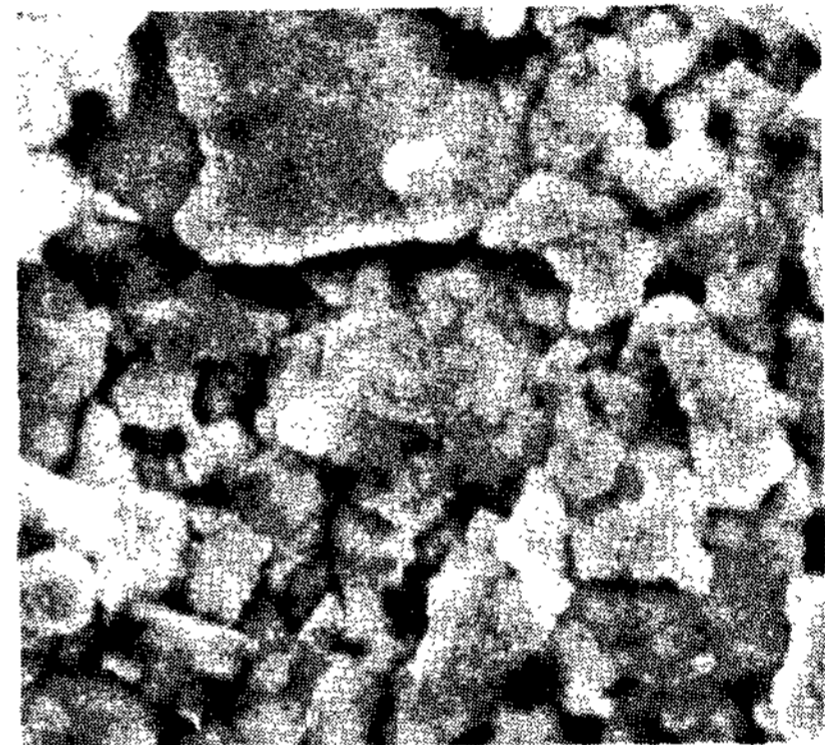


Fig. 3 Gain in weight of Al-alloyed cast irons for different holding times at 950°C in air

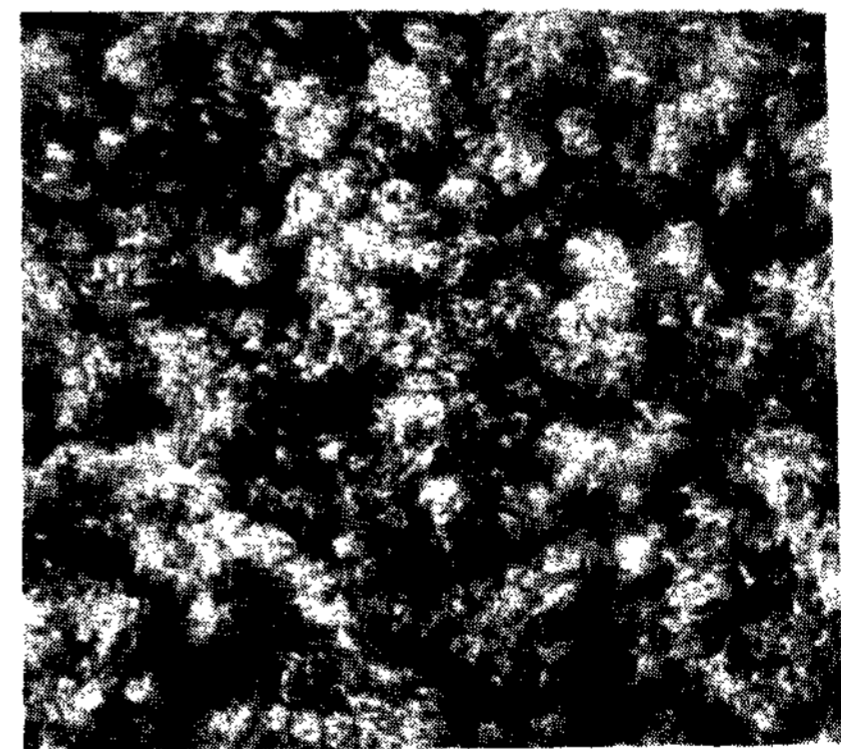
耐酸化性이 현저하게 개선되었음을 알 수 있다. 즉 一般鑄鐵은 가열시간에 따라 酸化量이 직선적으로 증가됨에 반하여, Al 이 添加된 鑄鐵에서는 짧은 시간내에 평형에 到達하여 酸化가 進行되지 않고 있다. 이러한 사실은 Al 量이 增加됨에 따라 酸化Scale 層이 치밀하게 되어 酸素가 酸化Scale 層을 지나 鑄物内部로 沈透하는 것을 저지하기 때문인 것

으로 료된다. 즉 Petitbon과 Wallace⁽²⁾는 Al 이 添加된 鑄鐵에서는 加熱도중 鑄物表面으로 Al 이 拡散하여 시간이 경과됨에 따라 더 치밀한 Al 의 酸化피막을 形成시킨다고 발표한 바와 一致한다.

Photo5 는 8.7% Al 을 添加한 鑄鐵을 950°C 에서 10時間 및 50時間 加熱한 시편의 전자현미경사진이다. 이 사진에서 알 수 있듯이 加熱初期인 10時間 加熱에서는 酸化 Scale 의 粒子가 상당히 粗大 하였으나 50時間 加熱후에는 매우 치밀한 狀態를 나타낸다. 즉 10時間 大氣腐蝕에서 나타낸 Scale 보다 훨씬 緻密한 酸化被膜을 觀察할 수 있다.



a) 10 hours

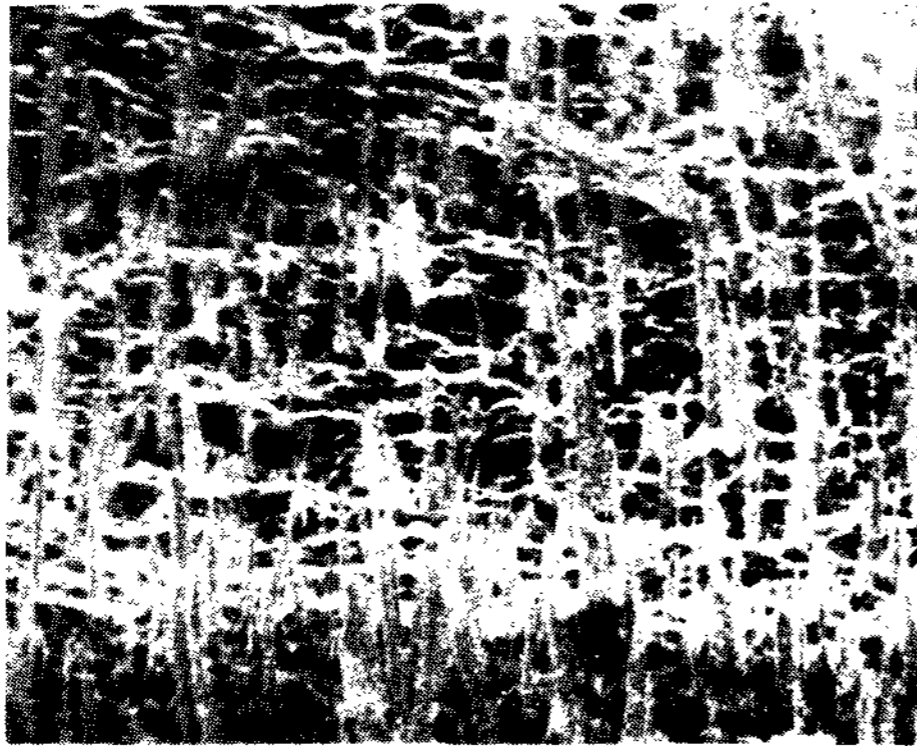


b) 50 hours

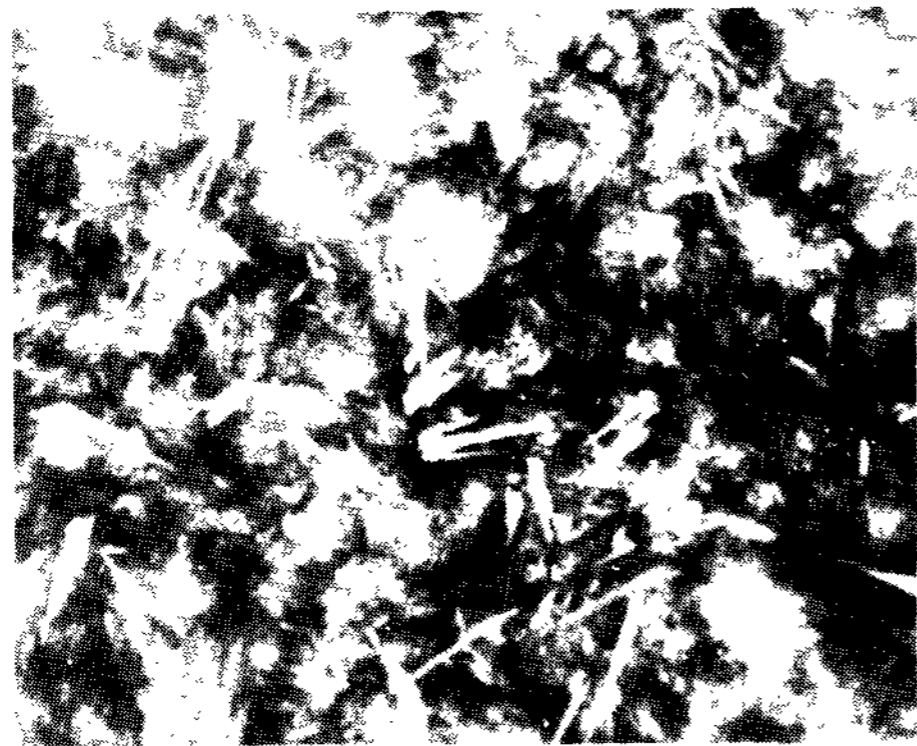
Photo.5 Scanning electron micrograph of scale of cast iron containing 8.75% Al for various holding times at 950°C in air (X3,000)

그리고, Photo 6의 Al이 添加되지 않은 시편의 Scale과 比較할때 緻密한 Scale로 말미암아 酸化가 더 進行되지 않는다고 理解할 수 있다.

Fig 4는 Al이 合金된 鑄鐵에서 球狀黑鉛이 晶出된 시편과 片狀黑鉛이 晶出된 시편의 酸化량을 나타낸 것이다.



a) 10 hours



b) 50 hours

Photo 6. Scanning electron micrograph of scale of unalloyed cast iron for various holding times at 950°C in air. (X 3,000)

一般的으로 灰鑄鐵은 鐵基地内에 片狀黑鉛이 晶出되어 있어, 加熱하게 되면 黑鉛과 鐵基地 사이의 熱膨脹係數差에 의해 微細한 Channel이 形成되고 이 Channel을 통해 酸素가 侵入하여 酸化가 계속 進行되는 것으로 알려져 있다. 그러나 球狀黑鉛鑄

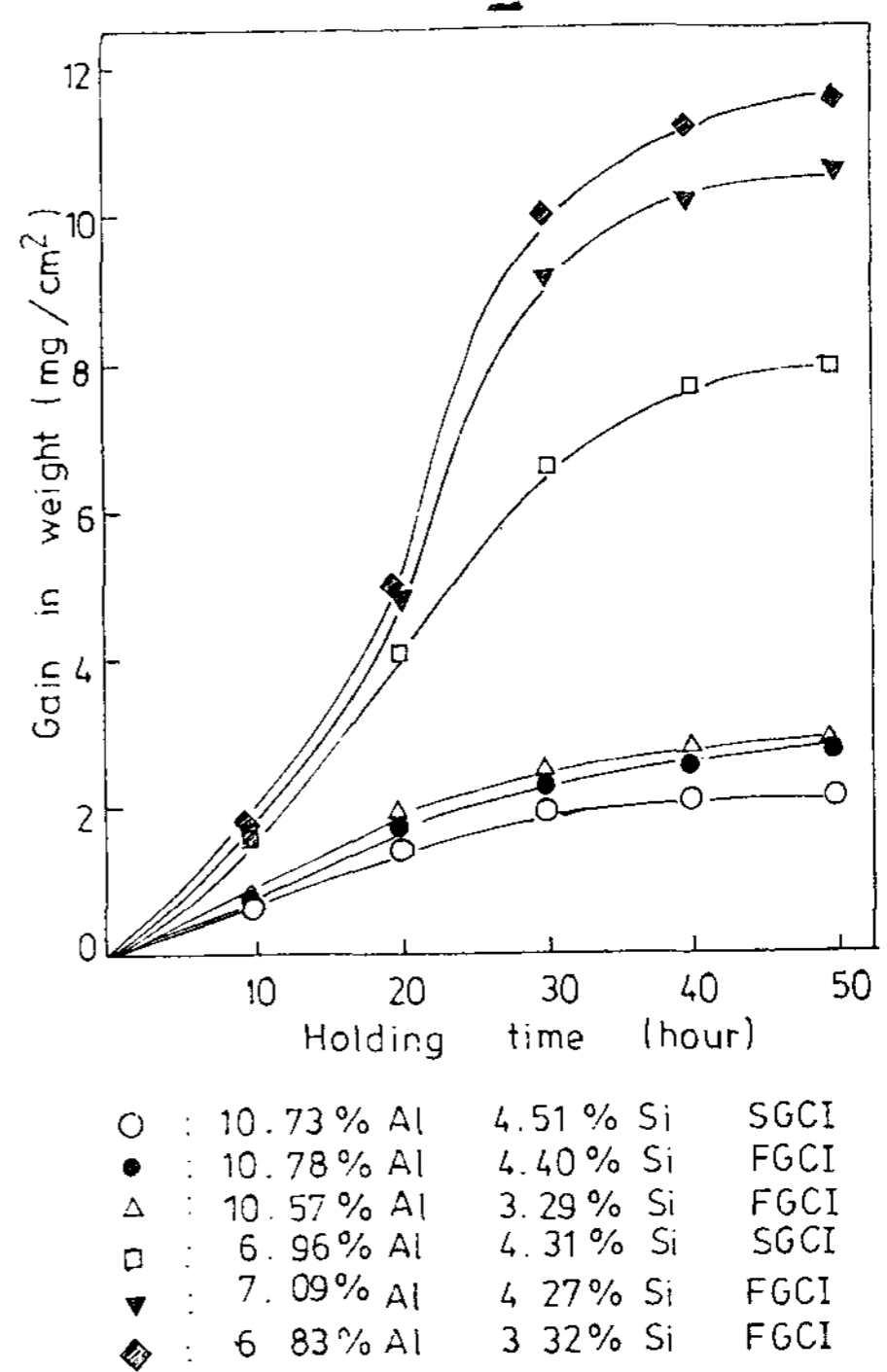


Fig. 4 Gain in weight of cast iron varied with Al and Si contents for different holding times at 950°C in air.

鐵에서는 基地内에 黑鉛이 獨立하여 晶出되어 있기 때문에 内部 깊이까지 Channel이 形成되지 않으므로 Fig. 4에 나타나 있듯이 片狀黑鉛鑄鐵보다 球狀黑鉛鑄鐵의 耐酸化性이 우수함을 알 수 있다. 똑같은 현상으로 Al이 合金된 鑄鐵에서도 球狀黑鉛이 晶出된 시편에서는 酸化增加량이 적을 뿐만 아니라 增加速度도 완만하여 30時間 加然 以後에는 거의 酸化가 進行되지 않고 있음을 알 수 있다.

한편, Fig. 4에 同一한 Al 合金의 경우 Si량이 다른 시편에서의 酸化增加량도 함께 나타내었다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 Si량이 增加되면 역시 酸化량이 減少된 結果로 보아 역시 Si도 耐酸化性에 影響을 미치는 것으로 사료된다.

3-4 酸化 Scale 층에 미치는 Al의 영향

Fig. 5(a)(b)는 950°C에서 50時間 大氣中 加熱한 시편에서 그 단면을 EPMA에 의하여 分析한 결과이다.

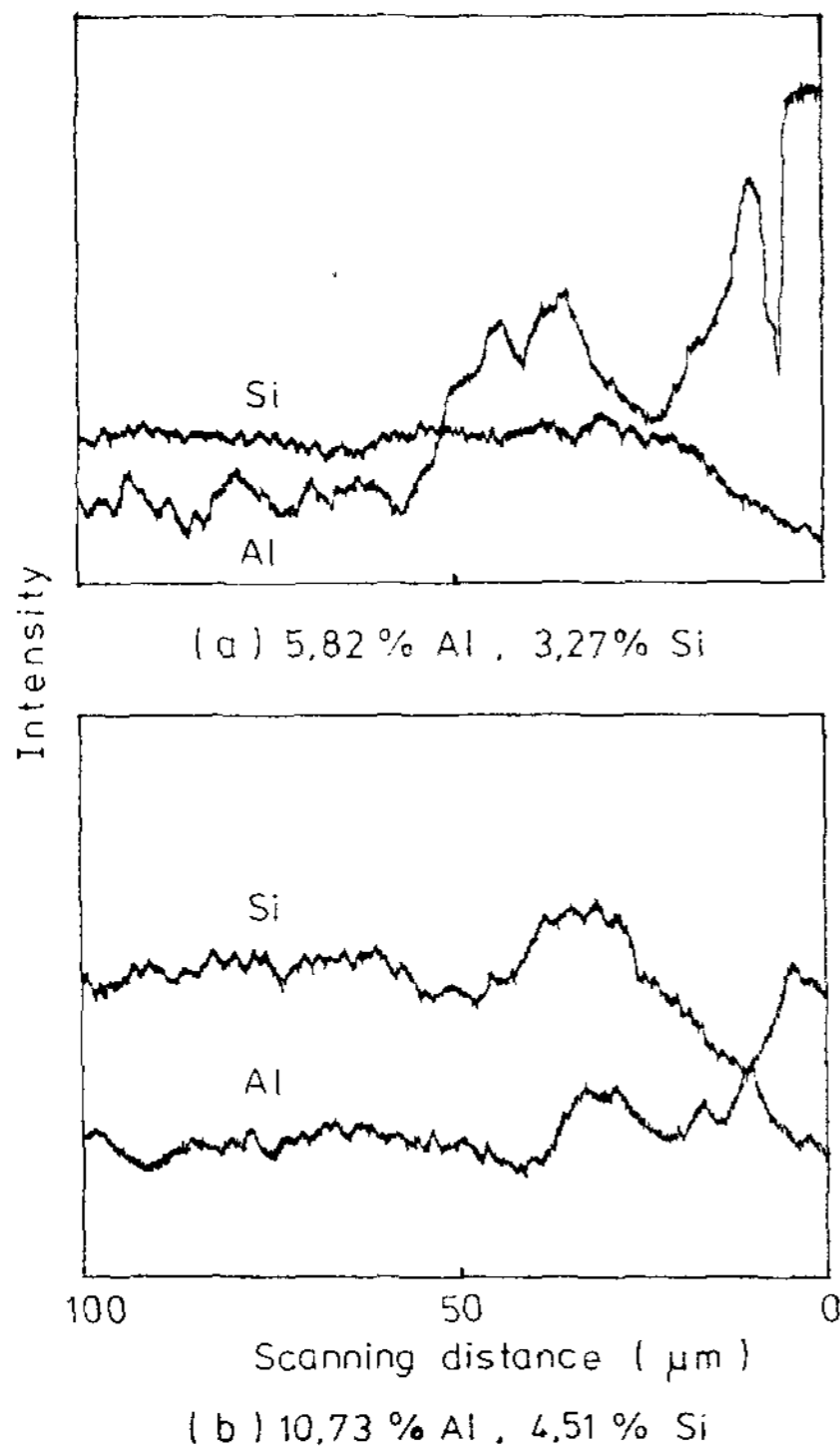


Fig. 5 Concentration profiles across the scale of specimen.

Fig.5(a)는 5.82% Al, 3.3% Si인 시편에서 Al과 Si을 분석한 결과로서 Al이 농축된 약 50 μm 의 산화층이 생성되었음을 확인할 수 있다. 이미 3-3項에서 설명한 바와 같이,加熱中에는 Al이鑄物表面으로擴散되어緻密한 Al_2O_3 被膜을形成한다는 것을確認할 수 있다. 그러나 이 경우 Al intensity에 기록이 나타나 있는데 이것은 산화층이部分的으로 loose하게 된 것이라고 생각된다. Fig.8(b)는 10.73% Al, 4.51% Si시편을 분석한 결과로서 산화층의 두께가 35 μm 정도에 이르고 있다. 이 사실은 Al량이增加되므로表面酸化層에 더욱緻密한 Al_2O_3 被膜이形成되어酸化가鑄物内部로 진행되지 않은 것을 나타낸다고 생각된다. 다시 말하면 Al含量的 증가에 따라 Scale層이 얇아지는 것이確認되었다.

한편, Si은 산화層에濃縮되지 않은 것으로 보아耐酸化性を向上시키는 산화層形成에는影響을 미치지 않는 것으로 생각된다.

4. 結 論

高 Al鑄鐵에서 Al量에 따른黑鉛化 정도 및球狀黑鉛의 晶出狀態와 그耐酸化성에 대한實驗結果를 요약하면 다음과 같은結論을 얻을 수 있다.

1) Si량이 3.3%인鑄鐵에서 Al量を 5~11%로變化시킨 경우, 모두黑鉛을 晶出시키나, Al량이增加됨에 따라黑鉛은微細해진다.

2) Al량이約8%이상에서는黑鉛球狀化處理에 의하여球狀黑鉛을 얻을 수 없으나, Si을 4.3%로增加시키면 10% Al에서도球狀黑鉛을 얻을 수 있다.

3) 9%이상의 Al을含有한鑄鐵은 우수한耐酸化性を 가진다.

4) Al이添加된球狀黑鉛鑄鐵은片狀黑鉛鑄鐵보다耐酸化성이良好하다.

5) Al량이增加할수록酸化層은얇고 더 치밀해진다.

後 記

本實驗을 위해 協助하여 주신 新韓鑄鐵工業(株) 全 晉 燁 전무님께 感謝를 드린다.

參 考 文 獻

1. R.P. Walson: AFS Trans., Vol. 85 (1977) 51.
2. E.U. Petitbon, J.F. Wallace: AFS Cast Metal Research J., Vol. 9 (Sep 1973) 127.
3. B.S. Milman, N.N. Alexandrov: Foundry Trade J., Vol. 126 (1969) 943.
4. N.N. Alexandrov: Metal Science and Heat Treatment, No. 11/12 (1963).
5. Morral F.R.; J. Iron and Steel Inst., Vol. 130 (1934).
6. J.A. Yaker, L.E. Byrnes, E.H. Petitbon: AFS Trans., Vol. 84 (1976) 305.
7. 彦坂, 三大: 金属材料, Vol. 17 No. 1 (1977) 95.
8. 草川隆次: 金属材料, Vol. 17 No. 10 (1977) 55.
9. 倉井, 川野, 黒木: 鑄物, Vol. 45 No. 6 (1973) 20.
10. 千田等: 日本鑄物協會 第98回 全國學術發表大會 講演概要集 (1980) 17.
11. 尾崎等: 球狀黑鉛鑄鐵과 理論 및 實際, 丸善 (1966) 133.